

SAD  
#2

6-28-02

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of : PHILIP CHUNG-HWEI CHEN et al.

Application No. : 10/034,326

Filed : December 28, 2001

For : LOW-LEAD-CONTENT PLATING PROCESS

COPY OF PAPERS  
ORIGINALLY FILED

1741  
Examiner : Wong

**Certificate of Mailing**

I hereby certify that this correspondence and all marked attachments are being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231, on

May 24, 2002

(Date)

Jiawei Huang  
Jiawei Huang, Reg. No. 43,830

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

Sir:

RECEIVED  
JUN 13 2002  
TC 1700

Transmitted herewith is a certified copy of Taiwan Application No. 90128069 filed on November 13, 2001.

A return prepaid postcard is also included herewith.

It is believed no fee is due. However, the Commissioner is authorized to charge any fees required, including any fees for additional extension of time, or credit overpayment to Deposit Account No. 50-0710 (Order No. JCLA8104).

Date: 5/24/2002

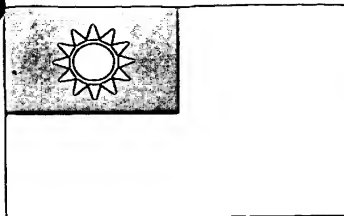
By: Jiawei Huang  
Jiawei Huang  
Registration No. 43,330

**Please send future correspondence to:**

J. C. Patents  
4 Venture, Suite 250  
Irvine, California 92618  
(949) 660-0761

30A8104

10/034.326



# 中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE  
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS  
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，  
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this  
office of the application as originally filed which is identified hereunder：

申請日：西元 2001 年 11 月 13 日  
Application Date

申請案號：090128069  
Application No.

申請人：陳中輝  
Applicant(s)

RECEIVED  
JUN 13 2002  
TC 1700

COPY OF PAPERS  
ORIGINALLY FILED

局長  
Director General

陳明邦

發文日期：西元 2002 年 1 月 10 日  
Issue Date

發文字號：09111000404  
Serial No.

|      |  |
|------|--|
| 申請日期 |  |
| 案號   |  |
| 類別   |  |

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

| 發明專利說明書     |               |                            |
|-------------|---------------|----------------------------|
| 一、發明<br>名稱  | 中文            | 純錫無鉛電鍍製程                   |
|             | 英文            |                            |
| 二、發明<br>創作人 | 姓名            | 陳中輝                        |
|             | 國籍            | 中華民國                       |
|             | 住、居所          | 桃園縣中壢市慈惠三街 157 巷 15 號 15 樓 |
| 三、申請人       | 姓名<br>(名稱)    | 陳中輝                        |
|             | 國籍            | 中華民國                       |
|             | 住、居所<br>(事務所) | 桃園縣中壢市慈惠三街 157 巷 15 號 15 樓 |
|             | 代表人<br>姓名     |                            |

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝  
訂  
線

## 四、中文發明摘要 (發明之名稱： 純錫無鉛電鍍製程 )

一種純錫無鉛電鍍製程係於純錫電鍍液中加入百萬分之一比例的鉛、鉍、鐵離子，以改變紅外線迴焊時的分子價橋鍵排列，進而達到熔點下降的目的。此外，電鍍液中的鉛、鉍、鐵離子可以使得成品成品鍍層在紅外線迴焊時的晶相重整可以獲得較佳的聚合效果，以提昇成品成品鍍層的可焊性。

## 英文發明摘要 (發明之名稱： )

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( / )

本發明是有關於一種純錫無鉛電鍍製程，且特別是有關於一種能夠改善晶相重整 ( Crystal phase re-organization ) 聚合排列緊密度，且能夠降低紅外線迴焊 ( IR reflow ) 熔點的純錫無鉛電鍍製程。

全球工業先進地區及國家爲了降低有毒金屬『鉛』對人類、生物以及環境的毒害，不斷降低鉛在各種不同領域應用的比例與使用量，並在多項應用獲得有效的進步與改善，諸如無鉛汽油的推廣、發展以及普及化等。工業先進國家對於半導體、電子與光電主被動零組件導電腳的表面金屬『錫鉛合金 (  $\text{Sn}_{85}\text{Pb}_{15}$  )』也早於 1982 年開始逐漸立法並運用各種技術，使得鉛的含量比例有效的降低。而在 1998 年限定無鉛電子產品的法令包括：日本的家用電器法令規定 2001 年起禁用鉛；歐洲共同市場法令 ( WEEE ) 規定提及 2001 前淘汰鉛的使用。但於 2000 年年初，美國與歐盟自動將預計普及年份由 2001 年延至 2004 年，又於 2000 年年底，美國與歐盟進一步將預計普及年份由 2004 年延至 2008 年。同時日本也將預計普及年份延至 2004 年。各工業先進國家一再將預計普及年份延展主要的原因在於無鉛的技術無法更進一步突破。

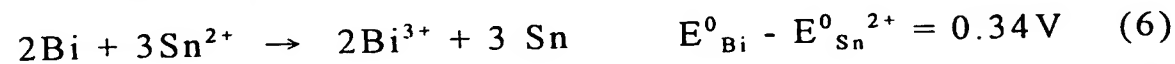
不論是晶粒於其焊墊 ( bonding pad ) 上的凸塊製作 ( bumping )、積體電路的組裝、印刷電路板的製造各式電晶體封裝、各式二極體封裝以及各式主被動元件的封裝，都會應用到錫鉛合金 (  $\text{Sn}_{85}\text{Pb}_{15}$  ) 以作為電性連接的媒介。而現今的錫鉛合金仍以錫/鉛比為 85/15 為主流。

## 五、發明說明(2)

但順應無『鉛』的趨勢，一種與錫鉛合金的紅外線迴焊熔點及其他物性相近的『無鉛』錫合金，如錫/銅(Sn/Cu)合金、錫/鉍(Sn/Bi)合金或錫/銀(Sn/Ag)合金等電鍍製程相繼被提出，其詳述如下，但其電鍍量產測試迄今尚未成功。

習知的錫/銅槽(Sn/Cu bath)、錫/鉍槽(Sn/Bi bath)與錫/銀槽(Sn/Ag bath)中，在陽極袋、鈦藍和鍍槽PP板上會出現銅金屬、鉍金屬以及銀金屬沈積的現象。此金屬沈積的現象導因於銅、鉍與銀的標準氧化電動勢  $E^0_{Cu}$ 、 $E^0_{Bi}$ 、 $E^0_{Ag}$  (Standard oxidation potential) 比錫的標準氧化電動勢  $E^0_{Sn}$  高。

錫、銅、鉍與銀金屬的氧化反應如下(1)(2)(3)(4)所示，而錫/銅槽、錫/鉍槽及錫/銀槽中的氧化還原反應如(5)(6)(7)所示：



請參照反應式(5)、(6)、(7)，在傳統的錫/銅槽、錫/鉍槽與錫/銀槽中，由於電位差( $E^0_{Cu} - E^0_{Sn^{2+}}$ )、( $E^0_{Bi} - E^0_{Sn^{2+}}$ )與( $E^0_{Ag} - E^0_{Sn^{2+}}$ )皆為正值，故即使不外加電壓差，電鍍液

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(3)

中的銅、鉍與銀離子也會自動被還原( reduction )而沈積在陽極袋與鍍槽 PP 板上，而所鍍製的鍍成品合金成份接近純錫。

一般認為陽極袋與鍍槽 PP 板皆為非導體，但由於電鍍液中的二價錫離子是一種很容易附著於塑膠表面的離子，因此陽極袋與鍍槽 PP 板在二價錫溶液中不久後就能導電，而當有離子電位高於二價錫離子的離子存在時，此離子附著在陽極袋與鍍槽 PP 板的現象會很快速且嚴重。

然而，習知為了避免鉛的使用，亦利用『純錫( Pure Tin )電鍍製程』於零組件的導腳表面上成品鍍層，純錫在紅外線迴焊熔點的上升，使得印刷電路板上所有的零組件耐溫能力必須提昇。由於所牽涉的範圍太廣，故相關技術瓶頸迄今尚未突破。此外，使用『純錫電鍍』製程於零件組的導電腳表面上成品鍍層，存在短期、長期“錫鬚”( Whisker )、融熔晶相重整聚合不良，造成可焊性( Solderability )不佳等信賴度的問題。

因此，本發明的目的在提出一種純錫無鉛電鍍製程，於純錫電鍍液中加入百萬分之一( PPM )比例的鉛( Lead )、鉍( Thallium )、鐵( Iron )離子，可以改變紅外線迴焊時的分子價橋鍵排列，進而達到熔點下降的目的。

此外，本發明的另一目的在提出一種低熔點純錫無鉛電鍍製程，可以使得成品鍍層在紅外線迴焊時的晶相重整可以獲得較佳的聚合效果，以提昇成品鍍層的可焊性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(4)

為達本發明之上述目的，提出一種低熔點純錫無鉛電鍍製程係於純錫電鍍液中加入百萬分之一比例的鉛、鉍、鐵離子，以改變紅外線迴焊時的分子價橋鍵排列，進而達到熔點下降的目的。此外，電鍍液中的鉛、鉍、鐵離子可以使得成品成品鍍層在紅外線迴焊時的晶相重整可以獲得較佳的聚合效果，以提昇成品成品鍍層的可焊性。

本發明電鍍液中錫離子的濃度例如為 25 至 75 毫克/公升，而所添加的鉛離子濃度例如為 2.5 至 10,000 毫克/公升( mg/L )，鉍離子濃度例如為 1 至 550 毫克/公升，而鐵離子濃度例如為 1 至 550 毫克/公升。當鉛離子濃度控制在適當範圍時，成品成品鍍層的含鉛量符合國際無鉛定義的標準( 600 至 2000PPM，約 30 至 120 毫克/公升)。此外，控制鉛離子的濃度，亦可鍍製錫/鉛比約為 99/1 的成品成品鍍層。

本發明電鍍液中更包括添加光澤添加劑( Brightener & Additive )、磺酸液( Methane Sulfonic Acid )以及去離子水( DI Water )。其中，光澤添加劑的濃度例如為 50 至 250 毫克/公升，而磺酸液的濃度例如為 80 至 250 毫克/公升。

本發明的低熔點純錫無鉛電鍍製程所鍍製的無鉛成品成品鍍層，其熔點可下降至約攝氏 212 度左右，且所鍍製的成品成品鍍層不會產生錫鬚。而本發明的低熔點純錫無鉛電鍍製程所鍍製錫/鉛比為 99/1 的成品成品鍍層，其熔點可下降至攝氏 205 度左右。

本發明的低熔點純錫無鉛電鍍製程可與滾筒電鍍製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明( 5 )

程、掛架電鍍製程、印刷電路板電鍍製程、片對片電鍍製程，以及捲對捲電鍍製程相容。因此，本發明的低熔點純錫無鉛電鍍製程例如可藉由各式滾筒電鍍設備、各式掛架電鍍設備、各式印刷電路板電鍍、各式片對片電鍍設備，以及各式捲對捲設備來進行。

為讓本發明之上述目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉一較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

圖式之簡單說明：

第 1 圖例舉依照本發明一較佳實施例低熔點純錫槽與習知一般純錫槽、錫/銀槽、錫/銅槽、錫/鉍槽以及錫/鉛槽鍍成品的物理特性比較；

第 2 圖例舉依照本發明一較佳實施例低熔點製程與一般製程鍍成品之熔點比較；以及

第 3 圖例舉適於實施低熔點純錫無鉛電鍍的製程方式( suitable process )，以及其適用的製程設備( suitable equipment )。

### 較佳實施例

本實施例中於純錫電鍍液中加入百萬分之一比例( PPM )的鉛、鉈、鐵離子。其中，電鍍液中錫離子為主要成份，而所添加的鉛離子濃度例如為 2.5 至 10,000 毫克/公升，鉈離子濃度例如為 1 至 550 毫克/公升，而鐵離子濃度例如為 1 至 550 毫克/公升。當鉛離子濃度介於 5 至 120 毫克/公升時，成品成品鍍層的含鉛量符合國際無鉛定義

## 五、發明說明(6)

的標準，即 600 至 2000PPM，約 30 至 120 毫克/公升。當鉛離子濃度在 2500 毫克/公升左右時，可鍍製錫/鉛比約為 99/1 的成品鍍層。

本實施例中，成品鍍層中的主要成份為錫金屬，而其他金屬(鉛、銻、鐵)的重量成份( composition by weight )以及原子量成份組成的比例如下表所示：

| 組成成份        | 化學代號 | 重量成份 ppm   | 原子量成份 ppm |
|-------------|------|------------|-----------|
| 錫(Stannous) | Sn   | 主成份        | 主成份       |
| 鉛(Lead)     | Pb   | 25-100,000 | 25-50,000 |
| 銻(Thallium) | Tl   | 10-5,500   | 10-2,500  |
| 鐵(Ferrate)  | Fe   | 10-5,500   | 10-2,500  |

純錫電鍍液中除了添加上述鉛、銻、鐵離子以外，尚須添加光澤添加劑、磺酸液以及去離子水於電鍍液中。其中，光澤添加劑的濃度例如為 50 至 250 毫克/公升，而磺酸液的濃度例如為 80 至 250 毫克/公升。由於光澤添加劑為各主要電鍍藥水供應商的貿易技術機密，向來不對外公開，但絕大部分的快速光澤添加劑廠牌均可以順利應用於本發明中。

本實施例，電鍍液中錫、鉛、銻、鐵的氧化反應如下(8)(9)(10)(11)所示，而錫/銅槽、錫/鈹槽及錫/銀槽中的氧化還原反應如(12)(13)(14)所示：



## 五、發明說明(7)



請參照反應式(12)、(13)、(14)，在本發明的電鍍液中，由於電位差( $E^0_{\text{Pb}} - E^0_{\text{Sn}^{2+}}$ )、( $E^0_{\text{Fe}} - E^0_{\text{Sn}^{2+}}$ )與( $E^0_{\text{Tl}} - E^0_{\text{Sn}^{2+}}$ )皆為負值，故電鍍液中的鉛、鐵與銻離子不會自動被還原而沈積在陽極袋與鍍槽 PP 板上。

接著請參照第 1 圖，其例舉依照本發明一較佳實施例低熔點純錫槽與習知一般純錫槽、錫/銀槽、錫/銅槽、錫/鉍槽以及錫/鉛槽鍍成品的物理特性比較。本實施例低熔點純錫槽所鍍製出的成品鍍層與習知錫/鉛槽所鍍製的成品鍍層在可焊性的表現相當，且優於純錫槽、錫/銀槽、錫/銅槽與錫/鉍槽。此外，本實施例低熔點純錫槽所鍍製出的成品鍍層具有較低的熔點(Melting point)、無錫鬚生長的問題，且成品鍍層的穩定度也十分的優良。

由於純錫電鍍液中所添加的鉛、銻、鐵離子能夠改變紅外線迴焊時的分子價橋鍵排列，故可達到熔點下降的目的。而添加於純錫電鍍液中的鉛、銻、鐵離子亦可以使成品鍍層在紅外線迴焊時的晶相重整可以獲得較佳的聚合排列緊密度，進而提昇成品鍍層的可焊性。此外，電鍍液中鉛、銻、鐵離子在濃度比例上的調變，可以改變成品

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(8)

鍍層在晶相重整時聚合排列的緊密度，亦可以改變成品鍍層在紅外線迴焊熔點的昇降。

接著請參照第 2 圖，其例舉依照本發明一較佳實施例低熔點製程與一般製程鍍成品之熔點比較。一般製程在製作錫/鉛比為 85/15、99/1 與 100/0 的錫/鉛合金，其熔點分別為攝氏 212 度、228 度、232 度，而本發明低熔點製程在製作錫/鉛比為 85/15、99/1 與 100/0 的錫/鉛合金，其熔點分別為攝氏 183 度、205 度、212 度。由於本發明於純錫電鍍液中的鉛、銻、鐵離子成份，故即使是相同錫/鉛比的錫/鉛合金，以本發明之低熔點電鍍製程所鍍製的成品鍍層會具有較低的熔點。由於成品鍍層具有較低的熔點，故對於製程有很大的幫助，如在進行紅外線迴焊時不需將加熱至攝氏 232 度的高溫，基於元件耐熱性的考量有很大的助益。

最後請參照第 3 圖，其例舉適於實施低熔點純錫無鉛電鍍的製程方式，以及其適用的製程設備。本發明的低熔點純錫無鉛電鍍製程可與滾筒電鍍製程、掛架電鍍製程、印刷電路板電鍍製程、片對片電鍍製程，以及捲對捲電鍍製程相容。因此，本發明的低熔點純錫無鉛電鍍製程例如可藉由各式滾筒電鍍設備、各式掛架電鍍設備、各式印刷電路板電鍍、各式片對片電鍍設備，以及各式捲對捲設備來進行。

本發明之低熔點純錫無鉛電鍍製程可以應用於各種相關產業，諸如晶圓上進行的凸塊製程( bumping )、各式

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(9)

印刷電路板的製作、各式積體電路封裝、各式電晶體/二極體封裝、各式主/被動電子元件，以及各式光電子元件。

綜上所述，本發明之純錫無鉛電鍍製程至少具有下列優點：

1.本發明之純錫無鉛電鍍製程可以改變紅外線迴焊時的分子價橋鍵排列，進而達到鍍成品熔點下降的目的。

2.本發明之純錫無鉛電鍍製程可以使得成品成品鍍層在紅外線迴焊時的晶相重整可以獲得較佳的聚合效果，以提昇成品成品鍍層的可焊性。

3.本發明之純錫無鉛電鍍製程所鍍製的純錫，在鉛含量上符合 600PPM 至 2000PPM 以下的國際標準，且沒有錫鬚的問題。

4.本發明之純錫無鉛電鍍製程可依國際間對於『無鉛』的定義以及紅外線迴焊時零組件耐溫技術的發展而作自由調整，故可以有效增進各類產品『無鉛化』的普及進度。

雖然本發明已以一較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

1.一種純錫無鉛電鍍製程，至少包括：

提供一陽極；

提供一陰極；以及

提供一電鍍槽，該電鍍槽中具有一電鍍液，該電鍍液的成分包括純錫電鍍液、鉛離子、鉍離子以及鐵離子，其中該電鍍液中的鉛離子濃度係為 2.5 至 10,000 毫克/公升，鉍離子濃度係為 1 至 550 毫克/公升，而鐵離子濃度係為 1 至 550 毫克/公升。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之純錫無鉛電鍍製程，其中該電鍍液中更包括：

一添加光澤添加劑；

一磺酸液；

一去離子水；以及

其中，該光澤添加劑的濃度係為 50 至 250 毫克/公升，而該磺酸液的濃度係為 80 至 250 毫克/公升。

3.如申請專利範圍第 1 項所述之純錫無鉛電鍍製程，可以與一滾筒電鍍製程、一掛架電鍍製程、一印刷電路板電鍍製程、一片對片電鍍製程，以及一捲對捲電鍍製程相容。

4.如申請專利範圍第 3 項所述之純錫無鉛電鍍製程，其中該滾筒電鍍製程、該掛架電鍍製程、該印刷電路板電鍍製程、該片對片電鍍製程，以及該捲對捲電鍍製程可分別藉由各式滾筒電鍍設備、各式掛架電鍍設備、各式印刷電路板電鍍、各式片對片電鍍設備，以及各式捲對捲設備

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

來進行。

5.一種純錫無鉛成品鍍層，至少包括：

錫金屬，該錫金屬為主成份；

鉛金屬，該鉛金屬的重量成分比例係為 25 至 100,000 PPM；

鉍金屬，該鉍金屬的重量成分比例係為 10 至 5,500 PPM；以及

鐵金屬，該鐵金屬的重量成分比例係為 10 至 5,500 PPM。

6.如申請專利範圍第 5 項所述之純錫無鉛成品鍍層，其熔點介於攝氏 183 至 232 度。

7.如申請專利範圍第 5 項所述之純錫無鉛成品鍍層，其中該鉛金屬之原子量成份為 25 至 50,000 PPM。

8.如申請專利範圍第 5 項所述之純錫無鉛成品鍍層，其中該鉍金屬之原子量成份為 10 至 2,500 PPM。

9.如申請專利範圍第 5 項所述之純錫無鉛成品鍍層，其中該鐵金屬之原子量成份為 10 至 2,500 PPM。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

|                | 低合金鉍鍍槽<br>Low M/P bath | 一般鉍鍍槽<br>Pure Sn bath | 錫/銀槽<br>Sn/Ag bath | 錫/銅槽<br>Sn/Cu bath | 錫/鎢槽<br>Sn/Bi bath | 錫/鉛槽<br>Sn/Pb bath |
|----------------|------------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 合金比例<br>(Sn:X) | 100:0                  | 100:0                 | 96:04              | 99:01              | 95:05              | 90:10              |
| 溶點<br>(°C)     | 212°C                  | 232°C                 | 221°C              | 227°C              | 210°C              | 215°C              |
| 可焊性            | 優良                     | 普通                    | 良好                 | 普通                 | 普通                 | 優良                 |
| 陽極成份           | Sn                     | Sn                    | Sn                 | Sn或Sn-Cu           | Sn                 | Sn-Pb              |
| 鍍膜生長           | 否                      | 是                     | 否                  | 否                  | 否                  | 否                  |
| 鍍成品合金比         | 100:0                  | 100:0                 | ≒100:0             | ≒100:0             | ≒100:0             | 90:10              |
| 鍍成品溶點<br>(°C)  | 212°C                  | 232°C                 | 232°C              | 232°C              | 232°C              | 215°C              |
| 鍍槽穩定度          | 優良                     | 優良                    | 欠佳                 | 欠佳                 | 欠佳                 | 良好                 |
| 毒性             | 無                      | 無                     | 無                  | 無                  | 無                  | Current<br>status  |
| 熔融外觀           | 閃亮                     | 無變化                   | 無變化                | 無變化                | 無變化                | 閃亮                 |

第 1 圖



| 項目 | 使用製程說明 | 錫/鉛比  | 溶點    | 溶後外觀 | 備註 |
|----|--------|-------|-------|------|----|
| 1  | 一般製程   | 85/15 | 212°C | 閃亮   |    |
| 2  | 一般製程   | 99/1  | 228°C | 霧面   |    |
| 3  | 一般製程   | 100/0 | 232°C | 霧面   |    |
| 4  | 低熔點製程  | 85/15 | 183°C | 閃亮   |    |
| 5  | 低熔點製程  | 99/1  | 205°C | 閃亮   |    |
| 6  | 低熔點製程  | 100/0 | 212°C | 閃亮   |    |

第 2 圖

| 項目 | 適用製程           | 適用設備               |
|----|----------------|--------------------|
| 1  | 滾槽電鍍(錫.錫/鉛合金)  | 各式滾槽電鍍設備(錫.錫/鉛合金)  |
| 2  | 掛架電鍍(錫.錫/鉛合金)  | 各式掛架電鍍設備(錫.錫/鉛合金)  |
| 3  | 印刷電路板(錫.錫/鉛合金) | 各式印刷電路板設備(錫.錫/鉛合金) |
| 4  | 片割片電鍍(錫.錫/鉛合金) | 各式片割片電鍍設備(錫.錫/鉛合金) |
| 5  | 捲對捲電鍍(錫.錫/鉛合金) | 各式捲對捲電鍍設備(錫.錫/鉛合金) |

第 3 圖